

# BEST AVAILABLE COPY

⑤

Int. Cl.:

C 08 f. 27/08

C 09 d. 3/76

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/08

22 g; 3/76

Bekanntmachung

⑩

## Offenlegungsschrift 1944 808

⑪

Aktenzeichen:

P 19 44 808.9

⑫

Anmeldetag:

4. September 1969

⑬

Offenlegungstag: 2. April 1970

⑭

### Ausstellungsriorität:

⑯

### Unionspriorität

⑰

Datum:

12. September 1968

21. Januar 1969

28. Februar 1969

⑱

Land:

V. St. v. Amerika

⑲

Aktenzeichen:

759508

792856

803440

⑳

### Bezeichnung:

Überzugsgemisch, insbesondere zum Glätten und Porenfüllen von Holzoberflächen

㉑

### Zusatz zu:

㉒

### Ausscheidung aus:

㉓

### Anmelder:

O'Neil Duro Company, Milwaukee, Wis. (V. St. A.)

㉔

### Vertreter:

Schöning, Dipl.-Ing. Hans W., Patentanwalt, 2000 Hamburg

㉕

### Als Erfinder benannt:

Hoffmann, Gilbert F., Mukwonago, Wis. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

DT 1944 808

DIPL.ING. HANS W. SCHÖNING  
PATENTANWALT

1544000  
2000 HAMBURG 1  
Mönckebergstraße 31  
(am Rathausmarkt)  
Telefon (0411) 33 80 85

O'NEIL DURO COMPANY

2156 South Fourth Street

Milwaukee, Wisconsin / V.St.A.

Anwaltsakte: 2456

Überzugsgemisch, insbesondere zum Glätten und Poren-  
füllen von Holzoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Überzugsmittel auf Basis eines wasserlöslichen Harzes, das vorzugsweise zur Verwendung auf Holzoberflächen geeignet ist und diesen, wenn man es darauf aufträgt, ein klares, glattes, abriebfestes Finish zu geben vermag. Die Erfindung bezieht sich auch auf die mit diesem Überzugsgemisch bearbeiteten Werkstücke, wie beispielsweise Holzpaneele, Möbel und Außenverkleidungen, die in verschiedenen Färbungen und mit zahlreichen Oberflächeneffekten hergestellt werden können.

Bei der Fertigung von mit hartem Kunststoff überzogenen Oberflächen ist es üblich, relativ aufwendige Klarharze oder Lacke, die in einem organischen Lösungsmittel dispergiert sind, einzusetzen. Das organische Lösungsmittel ist gewöhnlich potentiell feuergefährlich, und die Dämpfe, die bei dessen Verwendung entstehen, sind für die sich in der Umgebung des Werkbereiches aufhaltenden Werktäti- gen gesundheitsschädlich.

009814 / 1894

KONTEN: DRESDNER BANK, KONTO-NR. 15500 - POSTSCHECK HAMBURG 198523

Es sind von der zuständigen Industrie recht umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um ein wasserlösliches Harzgemisch zu entwickeln, mit dem sich auf einer damit überzogenen Oberfläche ein hartes, klares, gleichförmiges Kunststoff-Finish erzeugen lassen könnte, jedoch wurde gefunden, daß alle die bisher bekannten wasserlöslichen Harzgemische, wenn man sie prüft, den am stärksten ins Gewicht fallenden Nachteil aufweisen, daß ein langes Eintrennen bei hoher Temperatur erforderlich ist, wodurch sie ersichtlich für die Anwendung auf Holz ausscheiden.

Nach Wissen der Anmelderin ist bisher kein wasserlösliches Überzugsgemisch zum Überziehen von Holz oder sonstigen Paneelen und Möbeln bekannt geworden, mit dem sich ein gleichförmiges, hartes, klares, gegen Wasser und Abrieb widerstandsfähiges Finish aufbringen lässt, ohne daß ein längeres Härteln oder Einbrennen bei hoher Temperatur erforderlich wäre und das im Gegenteil in wenigen Sekunden härtet, so daß es zur Verwendung auf kontinuierlich arbeitenden Hochleistungs-Überzugs-Vorrichtungen eingesetzt werden kann.

Die erfindungsgemäße Überzugsmasse ist gekennzeichnet durch eine wässrige Lösung, die eine wirksame Menge eines filmbildenden wasserlöslichen, stabilisierten Har-

009814 / 1894

- 3 -

stoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymer enthält und einen pH-Wert von wenigstens 7 aufweist. Vorzugsweise ist darin außerdem eine wirksame Menge eines wasserlöslichen, nicht sauren Mittels zur Verminderung der Oberflächenspannung sowie zweckmäßig eine wirksame Menge eines die Wasserfestigkeit sichernden Mittels auf Basis eines Siliconöls vorhanden.

Im einzelnen enthält das erfindungsgemäße Überzugsgemisch eine wässrige Lösung mit wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise annähernd 25 - 50 Gew.-% und mehr eines speziellen stabilisierten wasserlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymers und vorteilhaft ein nicht saures wasserlösliches, die Oberflächenspannung reduzierendes Mittel in einer Menge, die je nach der Art des Substrates, für welches das Überzugsgemisch bestimmt ist, verschieden ist, sowie eine als Antischäummittel wirksame Menge eines Siliconöls, das auch dazu dient, die Wasserfestigkeit des Überzugsgemisches zu verbessern, und eine wirksame Menge eines wasserlöslichen alkalischen Mittels, beispielsweise Ammoniumhydroxyd, Natriumhydroxyd usw. oder eines flüchtigen Amins, wie beispielsweise Äthylamin, mit welchem der pH-Wert des Gemisches auf pH 7 oder mehr, etwa zwischen pH 7 und 9, vorzugsweise zwischen pH 7 und 8 eingestellt wird. Es wurde gefunden, daß, sofern das Gemisch leicht alkalisch gehalten wird, das Polymer über

009814/1894

Zeitspannen von bis zu vier Monaten und mehr in geschlossenen lichtundurchlässigen Behältern trotz der relativ hohen Harzkonzentration des Gemisches stabil und klar bleibt.

Unter dem Ausdruck stabilisiertes Polymer werden Polymere verstanden, die so stabilisiert sind, daß sie klar bleiben, in Lösung verbleiben und flüssig bleiben.

Die in dem erfindungsgemäßen Überzugsgemisch vorhandenen wasserlöslichen stabilisierten Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymers sind neu. Eine bevorzugte Methode zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Harze besteht darin, daß man 150 - 225 Gewichtsteile einer im Handel erhältlichen 40%igen wässrigen Lösung von Formaldehyd (2 bis 3 Mole Formaldehyd) mit 1 - 2 Molen eines bekannten Stabilisierungsmittels, wie beispielsweise mit 34 bis 50 Gewichtsteilen Methylalkohol, stabilisiert. Es können andere bekannte Stabilisierungsmittel, wie beispielsweise Athylalkohol, Propylalkohol, Athylenglykol oder die Polyglykole eingesetzt werden.

Der stabilisierte Formaldehyd wird unter Erhitzen auf z.B. 60°C oder höher mit 44 bis 88 Gewichtsteilen, oder 1 bis 2 Moläquivalenten Vinylalkohol in Form einer wässrigen Lösung von wasserlöslichem, weitgehend hydrolysiertem

- 5 -

Polyvinylalkohol umgesetzt. Vorzugsweise wird dazu ein im Handel erhältliches Polyvinylalkohol verwendet, das bei Temperaturen bis zu etwa 90°C eine niedrige Viskosität besitzt und ein Molekulargewicht von etwa 25.000 bis 35.000 hat. Dieses Gemisch wird dann unter weiterem Erhitzen auf Temperaturen von etwa 70 bis 85°C oder höher mit 60 Teilen ( 1 Mol ) Harnstoff umgesetzt, wobei sich das wasserlösliche Polymer bildet.

Es versteht sich, daß ein beliebiges konstantes Mehrfaches der oben angegebenen Anteil-Mengen eingesetzt werden kann.

Die Bildung des Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Harzes und die Polymerisation des fertigen Überzugs werden vorzugsweise mit einem einen pH-Wert von annähernd 6 aufweisenden Salz einer Säure als Katalysator katalysiert, beispielsweise mit bis zu 2 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Zwar lassen sich zahlreiche andere Salze mit einem pH-Wert von annähernd 6 als Katalysatoren einsetzen, jedoch wurde gefunden, daß mit dem flüchtigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Katalysator eine gute und schnelle Härtung erreicht wird und diese die Widerstandsfähigkeit des Polymer-Überzugsgemisches gegen Wasser nicht vermindert. Außerdem wirkt dieses Salz als Puffer, so daß die Reaktion leicht sauer bleibt und die

009814/1894

Topfzeit auf mehr als 3 Stunden verbessert ist. Es ist nicht empfehlenswert, als Katalysatoren Säuren einzusetzen, weil es schwierig ist, die Reaktion zu kontrollieren, wenn solche Katalysatoren benutzt werden.

Die bevorzugte Viskosität der erfundungsgemäßen Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymers beträgt, wenn sie zum Aufsprühen von Überzügen angewendet werden sollen, 20 bis 30 Sekunden, und wenn sie zum Aufbringen mittels Walzen bestimmt sind, 60 bis 100 Sekunden auf der Ford-Cup-Skala Nr. 4.

Die anteiligen Mol-mengen von 2 bis 3 Molen Formaldehyd, 1 bis 2 Molen Polyvinylalkohol je 1 Mol Harnstoff, der pH-Wert und die Reihenfolge des Vermischens der Reaktionskomponenten, wie sie zuvor angegeben wurden, sind bedeutsam für die Gewinnung der Polymeren und Überzugs-gemische, die eine hohe Stabilität, hohe Klarheit und einen so hohen Feststoffgehalt aufweisen, wie er zum ein-stufigen Überziehen zwecks Aufbringung eines solchen Überzugs, der viele der Eigenschaften der aus unter ho-hem Druck laminierten, mit Melamin- und Phenolharz im-prägnierten Kunststoffplatten bestehenden Materialien, wie den unter dem Handelsnamen "Formica" bekannten Schicht-presstoffen, hat, erforderlich ist.

009814/1894

Sofern weniger als 1 Mol Vinylalkohol in Form von Polyvinylalkohol je Mol Harnstoff eingesetzt wird, fängt das Polymer an, hinsichtlich der Filmfestigkeit nachzulassen, seine Eigenschaften kommen denjenigen von Harnstoff-Formaldehyd nahe, und das Überzugsgemisch verliert seine guten Überzugseigenschaften.

Sofern mehr als 2 Mole Polyvinylalkohol (in Äquivalenten an Vinylalkohol) vorhanden sind, wird die Viskosität des Polymers für ein geeignetes Überziehen zu hoch, und das Überzugsgemisch muß verdünnt werden. Solche Überzugsgemische benötigen zahlreiche Überzugs-Applikationen, ehe sie der in einstufigem Überzug aufgebrachten Stärke der erfundungsgemäßen Gemische gleichkommen.

Sofern mehr als 3 Mole Formaldehyd je Mol Harnstoff eingesetzt werden, haben das Harz und das das Harz enthaltende Überzugsgemisch einen starken Formaldehyd-Geruch, und bei der Härtung des Harzes wird überschüssiges Formaldehyd frei, welches die Atmosphäre in der Umgebung des Werkbereiches verunreinigt. Dieses überschüssige Formaldehyd kann auch die Ursache für die Bildung von unlöslichen Formaldehyd-Polymeren in dem Überzugsgemisch während der Lagerung sein.

Wenn man mehr als 1 Mol Harnstoff zusammen mit den oben angegebenen anteiligen Mengen an Formaldehyd und Polyvinylalkohol einsetzt, wird das Überzugsgemisch instabil, und die Widerstandsfähigkeit des Überzugs gegen Wasser nimmt ab. Sofern weniger als 1 Mol Harnstoff eingesetzt wird, würde ein Überschuss an Formaldehyd vorliegen.

Der Stabilisator, wie beispielsweise Methylalkohol, und der Einsatz von überschüssigem Formaldehyd helfen, Trübungseffekte in der hergestellten Lösung zu vermindern und dabei sicher zu stellen, daß möglichst klare Überzugsgemische vorliegen, die sich möglichst einfach auf Holzoberflächen aufbringen lassen.

Für eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird destilliertes oder entionisiertes Wasser, das im wesentlichen frei ist von Ca-, Mg- und Fe-Ionen, zur Herstellung einer Lösung verwendet, die vorzugsweise 30 bis 40 gew.-% des Harzes enthält. Sofern sich mehr als 40 % des Harzes in Lösung befinden, neigt das Gemisch dazu, beim Altern trübe und instabil zu werden. Wenn man jedoch das Gemisch alsbald nach seiner Zubereitung anwendet, dann kann man höhere Harzkonzentrationen einsetzen. Entionisiertes oder destilliertes Wasser wird deswegen bevorzugt, weil damit beim Altern der Überzugs-

009814 / 1894

gemische eine bessere Klarheit und Stabilität gewährleistet ist, man kann jedoch auch einfaches Leitungswasser einsetzen, wenn hohe Klarheit einen nicht so bedeutenden Faktor ausmacht.

Das nicht saure, die Oberflächenspannung reduzierende Mittel, mit dem die Oberflächenspannung des Gemisches vermindert wird, ist ein wichtiger Bestanteil, weil bei dessen Fehlen der Überzug gewisse Oberflächen, auf die er aufgebracht wird, nicht gleichförmig bedeckt, sondern "Krumpel"-Erscheinungen zeigt und gewisse Bereiche völlig ohne Überzug belassen werden können. Wie zuvor angegeben, hängt die benötigte Menge an die Oberflächenspannung reduzierendem Mittel von der Art der Oberfläche, für die das Überzugsgemisch bestimmt ist, ab. Für glas-glatte oder sonstige nicht absorbierende und schwierig zu befeuchtende Oberflächen sollte es genügen, die Oberflächenspannung des Gemisches auf 20 bis 40 Dynes und vorzugsweise 20 bis 30 Dynes je cm bei 25°C zu erniedrigen. Bei der Anwendung auf weniger dichten Oberflächen, wie beispielsweise solchen aus Holz, Papier oder Leder, die alle mit den erfundungsgemäßen Gemischen erfolgreich überzogen werden konnten, braucht die Verminderung der Oberflächenspannung nicht so groß zu sein und kann annähernd derjenigen von Wasser entsprechen, die

bei angenähert 72 Dynes / cm bei 25°C liegt. Bevorzugt benutzte nicht saure, die Oberflächenspannung vermindерnde Verbindungen sind Natriumsalze von Dioctylsulfosuccinat, Dihexylsulfosuccinat und Diamylsulfosuccinat, es können jedoch auch sonstige nicht saure die Oberflächenspannung reduzierende Verbindungen verwendet werden, und zwar vorzugsweise solche, mit denen die Oberflächenspannung des Gemisches auf 20 bis 30 Dynes erniedrigt werden kann.

Eine überschüssige Menge an die Oberflächenspannung vermindern Mittel sollte vermieden werden, da es die Tendenz hat, jegliche Blasen, die sich in der Lösung und dem Überzugsgemisch möglicherweise bilden, zu stabilisieren. Wenn man Dioctylnatriumsulfosuccinat verwendet, ist es am besten, 10 Teile einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung, berechnet auf die oben angegebenen 150 bis 225 Teile Formaldehyd, einzusetzen.

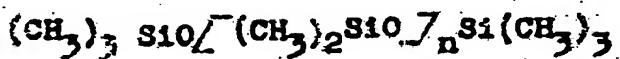
Die Benutzung eines sauren die Oberflächenspannung reduzierenden Mittels ist unerwünscht, weil dieses als Katalysator für die Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymerisation wirkt und die Lösung instabil macht.

009814/1894

Als Siliconöl kann man irgend ein beliebiges Siliconöl einsetzen, das in der Harzlösung ausreichend löslich ist, und man verwendet dieses in relativ geringen Mengen. Die maximale Menge an eingesetztem Siliconöl bestimmt sich nach dessen Löslichkeit in der wässrigen Lösung. Es sollte in solchen Mengen benutzt werden, die ausreichend groß sind, um dem Gemisch Wasserfestigkeit zu verleihen, jedoch ausreichend gering, um eine gleichförmige Verteilung innerhalb der Mischung zu erreichen. Als anschauliches Beispiel für die dem Gemisch zuzusetzende Menge können 0,1 bis 2 Gew.-% genannt werden.

Neben der Erhöhung der Wasserfestigkeit des Gemisches besitzt Siliconöl die Eigenschaften eines Antischaummittels, welches auflösend auf Gasblasen wirkt, eine Hilfe beim Dispergieren von Pigmenten und Harzen in der wässrigen Lösung ist, die Kratzfestigkeit verbessert und den Glanz der erhaltenen Überzüge erhöht. Solange es sich in Lösung befindet, ist gleichförmige Dispersion gesichert.

Bevorzugte Siliconöle sind lineare Dimethylpolysiloxane der Formel



worin "n" einen solchen Wert hat, daß das Siliconöl eine Viskosität von 4 bis 40 Centistokes bei 25°C erhält und eine Oberflächenspannung von 20 bis 30 Dynes aufweist. Die bevorzugt verwendeten Siliconöle sind wasserhelle, klare und bewegliche Flüssigkeiten.

Man kann gegebenenfalls in das Gemisch Farbstoffe einbauen und dazu irgend einen der bekannten nicht sauren wasserlöslichen Farbstoffe und/oder Pigmente benutzen.

Die erfindungsgemäßen Überzugsgemische lassen sich mit Wasser verdünnen, wobei die Menge nicht nur von dem Zweck, für den die Gemische benutzt werden, beispielsweise als Wasch-Überzug, Versiegelungs-Überzug oder Schutzstrich auf Holzoberflächen, abhängt, sondern auch von der Art, wie der Überzug aufgebracht werden soll.

Wenn beispielsweise der Überzug in Form eines Sprühaustrags aufgebracht wird, sollte mehr Wasser zugesetzt werden, um das Aufsprühen zu erleichtern, als wenn der Überzug aufgebürstet oder mit einer Auftragswalze aufgebracht wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsgemische werden anhand der nachfolgenden Beispiele noch näher veranschaulicht:

009814/1894

Beispiel 1

Zu 90,7 kg entionisiertem Wasser (das auch destilliertes Wasser sein konnte) wurden folgende Anteile hinzugegeben:

90,7 kg	einer 40%igen Lösung von Formaldehyd
15,0 kg	Methylalkohol
2,72 kg	einer 10%igen Lösung von Dioctynatrium-sulfosuccinat in entionisiertem Wasser
2,72 kg	Ammoniumhydroxyd, das 28% NH <sub>3</sub> entspricht
7 ccm	General Electric SF69 Silicone Fluid (SF69 ist eine klare, wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, die 100% Dimethyl-silicon-Polymeren enthält, eine Viskosität von 4 bis 40 Centistokes bei 25°C, ein spezifisches Gewicht von 0,96 - 0,97 bei 20°C und eine Oberflächenspannung von annähernd 20 Dynes / cm bei 25°C hat).

Zu der vorstehend angegebenen wässrigen Lösung wurden 40,8 kg eines praktisch vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohols mit niedriger Viskosität, der ein Molekulargewicht von 25.000 bis 35.000 hatte, hinzugegeben.

Das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf 71°C erhitzt, bis keine scheinbare weitere Reduktion der Viskosität der Lösung erfolgte. Bei der folgenden Reaktion wurde eine Lösung gewonnen, die infolge der Anwesenheit des Ammoniumhydroxyds einen pH-Wert von 7 bis 9 hatte.

Zu der 71°C warmen Lösung wurden unter Rühren 27,2 kg Harnstoff zugegeben, und es wurde 30 Minuten lang weiter erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches zwischen 71 und 82°C gehalten wurde.

Man ließ das resultierende Gemisch dann unter weiterem Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen.

Nach dem Abkühlen wurden weitere 1,36 kg Ammoniumhydroxyd zugegeben, um das Gemisch tatsächlich alkalisch zu halten.

Das in diesem Beispiel hergestellte Gemisch wies eine Lagerbeständigkeit von mehr als drei Monate auf und blieb während dieser Zeitspanne klar; es fand keine Gelbildung statt. Zur Erhöhung der Alterungsstabilität (Lagerungsbeständigkeit) kann etwas mehr NH<sub>3</sub> oder wahlweise Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in einer Menge in der Größenordnung von 0,454 kg oder weniger zugegeben werden.

Vor der Benutzung des zuvor hergestellten Gemisches wurde ein Katalysator zugesetzt. Speziell erfolgte dies in der Weise, daß 16 bis 32 Teile eines Gemisches aus 1 volumen Teil einer 20%igen Lösung des Katalysators Ammoniumnitrat, gelöst in Wasser, eingemischt wurden. Durch

009814/1894

diesen Katalysator wurde das Gemisch leicht sauer und blieb leicht sauer, als der Überzug auf der Oberfläche, auf die er aufgebracht worden war, fest wurde. Wenn ein schnelleres Erhärten gewünscht wird, kann die anteilige Menge an eingesetztem Katalysator verdoppelt werden.

Das gemäß dem vorstehend beschriebenen Beispiel gewonnene Überzugsgemisch hatte, wie gefunden wurde, nach Zugabe des Katalysators eine Topfzeit von mehr als 3 Stunden, wies während dieser Zeitspanne eine ausgezeichnete Alterungsstabilität auf, und das Gemisch blieb relativ klar; es erfolgte keine Gelbildung.

#### Beispiel 2

Zu ca. 267 kg bzw. 227 Litern des gemäß Beispiel 1 hergestellten Gemisches wurden 31,8 kg Triethylenglykol als Weichmachungsmittel zugegeben.

Da das Weichmachungsmittel Triethylenglykol mit dem Gemisch vollständig mischbar ist, braucht es dem Gemisch nicht vor der Zumischung des Katalysators, wie im Beispiel 2, zugesetzt zu werden, sondern kann zu einer beliebigen Zeit beigefügt werden. Auch ist, wie leicht zu verstehen ist, die spezifische Menge an verwendetem Weich-

machungsmittel nicht erfundungswesentlich; sie kann gegenüber der im Beispiel 2 verwendeten anteiligen Menge je nach dem Grad der erwünschten Weichmachung und der Art des zu überziehenden Substrats erhöht oder erniedrigt werden. So kann die Menge an Weichmachungsmittel zwischen 5 und 25 % des Gesamtgemisches ausmachen.

Zwar kann man beispielsweise auch Methylenglykol oder Di-Methylenglykol als Weichmacher einsetzen, aber bevorzugt verwendet man Triethylenglykol, da dieses infolge seines sehr viel höheren Siedepunkts weniger flüchtig ist.

Die Art, wie man das katalysierte Gemisch auf ein Substrat aufbringt, hängt natürlich von der Art des Substrats ab. Zum Überziehen von Holzpaneelen oder dergleichen kann man eine übliche Panel-Finish-Einrichtung verwenden und damit die Paneele durch eine Überzugswalze oder eine Fließauftrags-Einrichtung führen, in denen das Gemisch mit dem diesem beigegebenen Katalysator auf die zu überziehende Oberfläche aufgebracht wird. Die so überzogenen Paneele durchlaufen eine übliche geheizte Abstreifzone zum Verdunsten des Wassers und werden dann direkt durch eine Heizzone geführt, worin die überzogene Oberfläche 8 bis 10 Sekunden lang einer Wärme von 60°C (erzeugt durch Ultrarot-Lampen oder auf sonstige Weise) unterworfen wird. Während dieser sehr kurzen Wärmeein-

wirkungszeit bei der angegebenen Temperatur polymerisiert das Harz vollständig aus.

Selbst ohne jede weiteren Maßnahmen ergibt das wie beschrieben aufgebrachte Gemisch einen klaren, harten, in Wasser unlöslichen und gegen Abrieb widerstandsfähigen Überzug auf Birken-, Nußbaum-, Kirsch- oder sonstigen Holzpaneelen. Es wurde gefunden, daß der Abriebwiderstand der Überzüge acht- bis zehnmal besser war als derjenige von Überzügen aus Lacken, wie beispielsweise solchen aus Nitrocellulose und/oder Harzstoff-Formaldehyd-Alkyden und dergleichen, die man üblicherweise für das Finish von Möbelholz und Holzpaneelen und dergleichen Oberflächen verwendet.

Der bedeutenste Vorteil der erfundungsgemäßen Gemische besteht darin, daß durch einfaches Erhöhen oder Vermindern des Wassergehaltes das gleiche Gemisch für verschiedene Zwecke verwendet werden kann. In der "verdünnten" Zustandsform gibt es einen ausgezeichneten Waschüberzug ab; mit etwas höherer Viskosität und dem Zusatz eines transparenten Farbstoffes wird es eine Holzbeize oder ein Holzfarbauftrag. Wenn man es in unveränderter Viskosität mit Pigmentfarbe einsetzt, stellt es ein hochleistungsfähiges Füllmaterial dar, und ohne Farbstoff kann es für Vielschicht-Überzüge eingesetzt werden, um ein

beliebig "hohes" Finish zu bilden, das sich zu einem "piano"-Finish verreiben lässt oder auf Hochglanz poliert werden kann.

Infolge der ungewöhnlichen Zähigkeit der mit dem Gemisch nach jedem der zuvor beschriebenen Beispielen hergestellten Überzüge vermögen diese sehr starkes Polieren anzunehmen und diesem standzuhalten. Bei einem Prüf-Versuch wurde ein eng an dem Holz aufliegender Überzug des Gemisches gemäß Beispiel 1 auf einem Wandpaneel, der eine Stärke von 12,7 µ hatte, einem "Möbeloberflächen-Reibfinish" mit einem Hochleistungs-Breitschleifband aus einem 400-Korn-Band unterzogen.

Zur Bestimmung, wie gut der Überzug gemäß Beispiel 1 bei Verwendung im Freien beständig ist, wurden Rotholz-Paneele mit einem Versiegelungs-Überzug und einem Schlussstrich aus diesem Gemisch als Dachbelag geprüft. Nachdem man sie 4 Monate lang der Witterung ausgesetzt hatte, ergab die Prüfung des Überzugs keinerlei Fehler.

Die in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Überzugs-gemische ließen sich vorteilhaft auf viele verschiedene Substrate, einschließlich Böden aus Hartfaserplatten und Wandplatten sowie Papier aufbringen. Papier, das mit diesen Gemischen überzogen ist, war besonders gut für Ver-

packungszwecke, bei denen Flüssigkeit ferngehalten werden soll oder ein Schutz gegen Feuchtigkeitseinwirkung erforderlich ist, zu verwenden. Bei der Herstellung der Prüf-Proben wurden sowohl Kraft-Papier als auch gewöhnliches weißes Schreibpapier mit dem Gemisch gemäß Beispiel 2 durch einfaches Aufbürensten des Gemisches auf die Papieroberfläche und anschließendes Trockenwerden überzogen.

Es wurde gefunden, daß sich mit dem Gemisch nach Beispiel 2, welches Weichmacher enthielt, ein "Patent-Leder" Finish auf weichem, dunklem Leder, speziell Rehleder, herstellen ließ. Auch hier wieder wurde das Gemisch einfach auf das Substrat, das ist die weiche, mit dem Finish zu versehende Seite des Leders, aufgebürtet. Das so überzogene Leder konnte gefaltet und geknautscht werden, ohne daß irgend welche Risse auf der überzogenen Oberfläche entstanden.

Es ist bekannt, daß Harnstoff-Formaldehyd-Harze hart sind und wenig Abriebwiderstand haben; wenn man diese Harze mit Sandpapier behandelt, bildet sich ein Pulver. Daher stellen die bekannten Harze auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd schlechte Finish-Materialien für Holz dar und eignen sich noch weniger für die Verwendung auf Papier und Leder.

Die hohe Klarheit, die Gleichförmigkeit der Überzüge und die Lagerbeständigkeit der erfindungsgemäßen Überzugsgemische sind unerwartet, ebenso wie der Abrieb widerstand und die Klarheit der aus diesen Gemischen gebildeten Finish-Überzügen. Die Tatsache, daß die Harze nicht trübe werden und daß sich keine Gele aus dem wasserlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol bilden, war ebenfalls in keiner Weise zu erwarten.

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Harzgemisches zum Überziehen von Papier oder zur Verwendung in Tuschen oder Farben und dergleichen wurden 1 l Mole entionisiertes Wasser, 2 Mole Formaldehyd in Form einer 40%igen wässrigen Lösung mit 1 Mol Methylalkohol und 1 Mol Vinylalkohol, äquivalent zur Bildung eines im wesentlichen vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohols mit niedriger Viskosität und einem Molekulargewicht von 25.000 bis 35.000 vermischt. Der pH-Wert wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf 8 eingestellt. Das resultierende Gemisch wurde unter Rühren auf  $77^\circ\text{C}$  erhitzt, bis die Lösung eine solche Viskosität hatte, daß die heiße Lösung von einem Glästhermometer glatt abtropfte. Dann wurde zu der  $77^\circ\text{C}$  heißen Lösung unter Rühren 1 Mol Harnstoff zugegeben, und es wurde weitere 30 Minuten lang bei  $77^\circ\text{C}$  erhitzt.

Man ließ das resultierende Produkt unter Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen. Dieses Gemisch wurde mit 2 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Form einer 10%igen wässrigen Lösung vermischt.

Das resultierende katalysierte Überzugsgemisch wurde mit einer Bürste auf ein weißes Blatt Schreibpapier aufgebracht, und der gebildete Überzug war glänzend, sehr hart, kratzbeständig und stellte einen klaren Kunststoff-Überzug mit einer Dicke von etwa 12,7  $\mu$  dar.

Durch Vergleichsversuche wurde gefunden, daß, sofern der Harzgehalt des Gemisches 15 % oder weniger betrug, viel von dem Überzug durch das Holz oder dergleichen absorbiert wurde und verloren ging, so daß eine Anzahl von Überzugsaufstrichen erforderlich war, um ein Kunststoff-Finish aufzubauen, das einen ausreichend vernünftigen Schutz gab. Andererseits wurde, wenn das Überzugsgemisch 25% oder mehr Harz enthielt, das Harz von Holz oder ähnlichen Substraten nicht absorbiert, und ein einziger Überzug bildete ein hartes, lares Lack-Finish.

Eine gringe anteilige Menge, etwa bis zu 10% des Harzstoffs kann durch Melamin ersetzt werden, ohne daß die Qualität der erfindungsgemäßen Überzugsgemische ernenn-

wert beeinträchtigt wird; jedoch ist dies in der Regel wirtschaftlich geschen unvorteilhaft.

Bevorzugt wird ein Polyvinylalkohol einer vollständig oder im wesentlichen vollständig hydrolysierten Qualität verwendet, beispielsweise ein solcher aus einem zu 99 bis 100 % alkoholisiertem Polyvinylacetat, denn die nicht hydrolysierten Acetatgruppen können in wässriger Lösung unter Bildung von Essigsäure hydrolysiert, und diese kann möglicherweise das Harzgemisch katalysieren, sofern man nicht sorgfältig den pH-Wert der Harzlösung auf 7 oder höher hält.

Es wurde gefunden, daß, sofern man den Polyvinylalkohol und den in wässrigem Medium vorliegenden Formaldehyd einer Handelsqualität unter den angegebenen alkalischen Bedingungen zusetzt, bevor der Harnstoff zugegeben werden ist, beim Kochen und weiteren Erhitzen eine weniger viskose und besser stabile Überzugsmischung mit hohem Feststoffgehalt erhalten werden kann, als wenn alle drei Bestandteile von Anfang an vorhanden sind, oder als wenn der Formaldehyd und der Harnstoff beide nach dem anfänglichen Erhitzen des Polyvinylalkohols zugesetzt werden. Dieses Überzugsgemisch mit hohem Feststoffgehalt, wie es erstmals in diesem Paragraphen beschrieben

009814/1894

wird, ist über viele Monate stabil und bleibt klar, wenn man es in undurchsichtigen Behältern lagert; und man kann es als solches aufbringen. Nach Zusatz eines sauer reagierenden Katalysators, mit dem in dem Überzugs-  
gemisch ein leicht saurer pH-Wert eingestellt wird, kann man auch ein poröses Material, wie beispielsweise Papier, mit einem Überzug versehen und damit eine hoch wasserbe-  
ständige und gegen Verfleckung widerstandsfähige klare  
Beschichtung bilden.

Im Gegensatz dazu wird eine Harzlösung, die durch gleich-  
mäßiges Vermischen der gleichen Mengen an Polyvinylalko-  
hol, Formaldehyd und Harnstoff hergestellt worden ist,  
nach einer Lagerzeit von 3 bis 4 Tagen milchig und ge-  
liert nach 1 bis 3 Wochen, selbst dann, wenn man sie  
in opaken Behältern aufbewahrt. Wenn das Harz erst ein-  
mal geliert ist, ist es unbrauchbar geworden. Überzüge,  
die man nach Aufbringen solcher Harzgemische erhält, ha-  
ben, verglichen mit Überzügen, die aus erfundungsgemäßen  
Harzgemischen hergestellt worden sind, schlechte Wasser-  
beständigkeit.

Die Anwesenheit des Siliconöls macht den Polymer-Überzug  
stärker wasserabweisend und sorgt für eine geringere Bil-  
dung von Gasblasen. Die Anwesenheit des die Oberflächen-

spannung reduzierenden Mittels ist wichtig, wenn solche Oberflächen überzogen werden, die schwierig zu benetzen oder relativ undurchlässig sind.

Der Fachmann auf dem Gebiet der Holzbearbeitung wird die zahlreichen Vorteile der erfindungsgemäßen Überzugsgemische erkennen, jedoch für den Fall, daß diese übersehen werden könnten, seien im folgenden die wichtigsten der vorteilhaften Wirkungen dieser erfindungsgemäßen Überzugsgemische aufgeführt:

Man kann das Überzugsgemisch an irgend einer Stelle in der Anlage aufbewahren, es sind keine speziellen feuerhemmenden Wände oder getrennte Lagerabteilungen und keine besonderen Mischeinrichtungen erforderlich; die Gemische sind nicht explosiv; das "Lösungsmittel" zum Vermischen und Reinigen kann direkt jeder üblichen Wasserleitung entnommen werden; bei der Anwendung der Überzugsgemische entstehen keine schädlichen Dämpfe, demzufolge entstehen keine Verunreinigungs-Probleme; da das Gemisch wasserlöslich ist, kann man es zum Einsatz als Waschüberzug, als Füllmittel, für Versiegelungsüberzüge und für zahlreiche Schlussanstriche mit unterschiedlichen Charakteristiken in geeigneter Weise verdünnt einsetzen und dazu aus einem Grundansatz, der

---

- 25 -

in einem Hauptbehälter aufbewahrt und je nach Bedarf  
vermischt oder modifiziert wird, entnommen.

009814/1894

P a t e n t a n s p r ü c h e

---

1. Überzugsgemisch, gekennzeichnet durch eine wässrige Lösung von wasserlöslichem, stabilisiertem Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Polymer, in der die Konzentration des Polymers wenigstens 15 % beträgt, und die einen pH-Wert von wenigstens 7 aufweist.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wirksame Menge an nicht saurem, die Oberflächenspannung reduzierendem Mittel enthält.
3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Siliconöl in einer zur Verstärkung der Wasserbeständigkeit des daraus gewonnenen Überzugs ausreichenden Menge enthält.
4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser der wässrigen Lösung entionisiert ist.
5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Oberflächenspannung von 20 - 70 Dynes / cm, vorzugsweise 20 - 40 Dynes / cm und insbesondere 20 - 30 Dynes / cm bei 25°C hat.

009814/1894

5. Gemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als die Oberflächenspannung reduzierendes Mittel ein Natriumdialkylsulfosuccinat enthält.
7. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein klares, wasserhelles, lineares Dimethylpolysiloxan - Siliconöl enthält.
8. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 7 bis 8 aufweist.
9. Gemisch nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Ammoniumnitrat katalysiert worden ist.
10. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Überzug-bildenden Katalysator enthält, der den pH-Wert des Gemisches auf weniger als 7 vermindert.
11. Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Überzug-bildender Katalysator Ammoniumnitrat vorhanden ist.
12. Werkstück, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mit dem Gemisch nach Anspruch 10 überzogene Oberfläche aufweist.

009814/1894

13. Werkstück nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als überzogene Oberfläche eine Holzoberfläche aufweist.

14. Werkstück nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als überzogene Oberfläche Papier aufweist.

15. Werkstück nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als überzogene Oberfläche Leder aufweist.

16. Werkstück nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymer des Überzugsgemisches, mit dem die Oberfläche überzogen ist, um ein solches handelt, das dadurch polymerisiert worden ist, daß es einer Wärme von praktisch 60°C 8 bis 10 Sekunden lang unterworfen worden ist.

17. Harz-Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein aus Harnstoff, Formaldehyd und Polyvinylalkohol in wässriger Lösung hergestelltes Produkt handelt, das dadurch erhalten worden ist, daß zunächst eine wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols mit Formaldehyd bei einem pH-Wert von wenigstens 7 gekocht worden ist, bis die Viskosität der Lösung bei der Kochtemperatur erniedrigt war, und danach Harnstoff zugegeben und die Lösung weiter gekocht worden ist.

- 29 -

18. Verfahren zur Herstellung eines Harzes nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol mit Formaldehyd bei einem pH-Wert von wenigstens 7 solange gekocht wird, bis die Viskosität der Lösung bei der Kochtemperatur abgenommen hat und nach anschließender Zugabe von Harnstoff die Lösung weitergekocht und dann abgekühlt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.